

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-24626

(43) 公開日 平成8年(1996)1月30日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B01J 19/00		N 9342-4D		
C01B 17/22				
19/04		B		
		G		
C01G 11/00				

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全10頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-167179

(22) 出願日 平成6年(1994)7月19日

(71) 出願人 000003126

三井東圧化学株式会社
東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 高原 茂

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内

(72) 発明者 八尾 浩史

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内

(72) 発明者 水間 浩一

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内

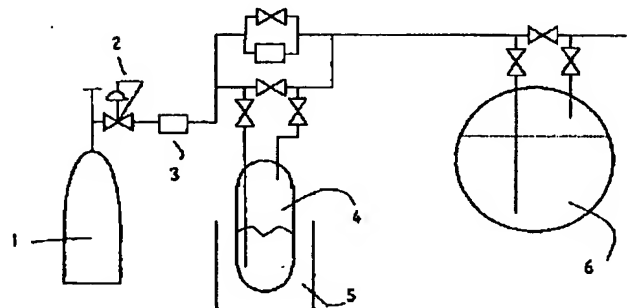
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カルコゲン化合物超微粒子の製造方法

(57) 【要約】

【構成】 カルコゲン化合物超微粒子を製造するにあたって、原料塩溶液と、有機カルコゲナイド化合物蒸気を接触させて製造するカルコゲン化合物超微粒子の製造方法。

【効果】 カルコゲン化合物超微粒子を製造するにあたって、毒性の高い水素化カルコゲンガス等を用いることなく、原料塩を溶かした溶液中で、超微粒子の生成過程、粒子径分布を制御することができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 カルコゲン化合物超微粒子を製造する方法において、原料塩溶液と、有機カルコゲナイド化合物蒸気、または不活性ガスにより希釈された有機カルコゲナイド化合物蒸気を接触させて製造することを特徴とするカルコゲン化合物超微粒子の製造方法。

【請求項2】 有機カルコゲナイド化合物蒸気を、不活性ガスをキャリアーガスとして、有機カルコゲナイド化合物に接触させて製造する、請求項1記載のカルコゲン化合物超微粒子の製造方法。

【請求項3】 請求項1、または請求項2において、有機カルコゲナイド化合物が、有機シリルスルフィド、有機シリルセレンアイドまたは有機シリルテルロイドであるカルコゲン化合物超微粒子の製造方法。

【請求項4】 請求項1、または請求項2において、有機カルコゲナイド化合物が、ビス（トリメチルシリル）スルフィド、ビス（トリメチルシリル）セレンアイド、ビス（トリメチルシリル）テルロイド、ビス（トリプロピルジメチルシリル）テルロイドまたはビス（トリプロピルジメチルシリル）テルロイドであるカルコゲン化合物超微粒子の製造方法。

【請求項5】 原料塩溶液中に、界面活性剤や高分子化合物をあらかじめ混合させておく、請求項1～4の何れかに記載のカルコゲン化合物超微粒子の製造方法。

【請求項6】 あらかじめ原料塩溶液中にモノマーを混合せしめ、原料塩溶液中に製造される超微粒子が光吸収を行う光を照射し、粒子径が制御されたカルコゲン化合物超微粒子とする請求項1～4の何れかに記載のカルコゲン化合物超微粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、

①光学材料、特に、光－光変換素子や光－電子変換素子などに用いられる非線形光電子材料や超格子素子などの電子材料や発光材料、センサー材料などとして利用される通信、情報処理分野、

②記録などの材料として利用される大容量記録関連分野、

③光反応性や触媒反応性材料として利用される医薬や農業分野、触媒関連分野、

④無機材料原料や塗料・コーティング材料として利用される成形品、表面加工関連分野、および

⑤UV吸収剤などに利用される化粧品分野に好適に使用される、カルコゲン化合物超微粒子に関する。

【0002】

【従来の技術】 超微粒子と呼ばれている100nm以下の粒径の小さな粒子は、その特異的な性質から、電子部品材料、光電子材料、医用材料、触媒材料、センサー材料、塗料・コーティング材料、化粧品など広い分野での応用が図られている。かかる小さな粒子である超微粒子

の利点としては、さまざまな媒体や溶媒に容易に分散したり、均一な成分に混合できる点などがあげられるが、さらには、構成原子や分子が界面に存在する割合が多くなるため、表面原子や表面分子層の特性が現れ、この性質を用いた特異的な反応性の出現が期待されている。また、半導体や金属の超微粒子などでは、電子や正孔の動ける空間が制約されることによって、バルク体や、マイクロメートル程度の粒子径の微粒子ではみられない特異的な挙動が現出し、この性質を用いての応用が図られている。なかでも、小さな結晶空間に起因する電子的な特異性と光との相関を利用した非線形光学特性の出現が期待されている。微小空間であることで生じる閉じ込め効果による量子化特性が現出する小さな空間の形態には、超微粒子の他にも、薄膜状や、棒状、ディスク状などの形態があるが、超微粒子の場合にはこれらの形態に比べて性能現出の等方性に優れる点がある。

【0003】 超微粒子の一般的な製造方法としては、機械的な粉碎による製造方法や、熱やプラズマなどを用いる蒸発を利用した気相での製造方法や、沈澱や加水分解などを利用した液相での製造方法などが知られている。これらの製造方法は、例えば、「微粒子ハンドブック」（神保元二ら編集、朝倉書店、1991年）に記載されている。カルコゲン化合物超微粒子の製造においては、原料塩溶液とカルコゲン化合物蒸気を反応させて製造する方法が一般的である。例えば、特開平05-184913号公報には過塩素酸カドミウム六水和物とスチレンを溶解させたアセトニトリル溶液に窒素ガスで希釈した硫化水素ガスを一定流量でバブリングさせ、光を照射しながら粒子径を制御した硫化カドミウム超微粒子を製造する例が記載されている。このような、溶液中に反応性ガスを導入して超微粒子コロイド溶液にする方法としては他にも、例えば、ジャーナル・オブ・ケミカル・フィジックス（J. Chem. Phys.）、85（4）、2237（1986）にポリビニルアルコールを添加した過塩素酸カドミウム水溶液にセレン化水素ガスを注入してセレン化カドミウム超微粒子コロイド溶液を製造している例が報告されている。

【0004】 しかしながら、これらの方法では毒性の非常に高い硫化水素やセレン化水素などの反応性ガスを用いるので、安全上の問題がある。特にセレン化水素はモルモットに対する半致死量LD50が6ppmと小さく、許容濃度が0.05ppmと極めて毒性が高い。一方、このような反応性ガスを用いない方法としては、例えば、セレン化水素ナトリウムやセレン化ナトリウムなどの反応性の塩の溶液を硫酸カドミウムなどの溶液と反応させて、セレン化カドミウムを製造する例があるが、これらの反応性の塩は空気などと触れると分解してしまうために、反応を制御する目的のために希薄溶液にしようとするのが極めて困難であり、また、原料塩溶液との溶液同士の反応となるために容量的な制約もあって、

カルコゲン化超微粒子製造反応の制御が難しい問題があった。また、溶液に使う溶媒にわずかな酸素が溶存していると、溶液中でこれらの反応性の塩を構成するイオン種が分解してセレン微粒子やテルル微粒子を析出し、製造する超微粒子の純度の点からも合成上の困難が伴っていた。

【0005】また、反応性ガスを用いないもうひとつの方法として、有機シリルスルフィド、有機シリルセレンアイド、有機シリルテルロイドなどの有機カルコゲナイド化合物を用いる例がある。例えば、ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカル・ソサイエティー (J. Am. Chem. Soc.)、110 (10)、3048 (1988) にはビス (トリメチルシリル) セレナイドやビス (t-ブチルジメチルシリル) テルロイドを用いて、表面処理剤であるビス (2-エチルヘキシル) スルホサクシネートを加えた過塩素酸カドミウム水溶液と反応させ、セレン化カドミウムやテルル化カドミウム超微粒子コロイド溶液を製造している。また、イノーガニック・ケミストリー (Inorganic Chemistry)、28 (25)、4431 (1989) には、ジメチルカドミウムやジエチル亜鉛とビス (トリメチルシリル) セレナイドやビス (i-プロピルジメチルシリル) テルロイドをジクロロメタンやトリクロロエタン溶媒中で反応させ、セレン化カドミウムやテルル化カドミウム、セレン化亜鉛などのナノ結晶を製造する方法が報告されている。これらのイオン性ではない試薬を用いた場合には、各種有機溶媒中でカルコゲン化合物を製造することができ、さらにはその蒸気相でも反応させることができるとの記載がある。

【0006】しかしながら、これらの例には、有機カルコゲナイド化合物を直接溶液に加えたり、または蒸気相で直接反応させたり、または直接または希釈した溶液として目的とするカルコゲン化合物原料溶液に加える方法は記載されているが、全く意外にも、有機カルコゲナイド化合物を蒸気として、原料塩溶液に導入する方法は知られていない。また、有機カルコゲナイド化合物に窒素やヘリウム、アルゴンなどの反応に関与しないキャリアーガスを接触させ、希釈された有機カルコゲナイド化合物蒸気を、原料塩溶液に接触させて所望のカルコゲン化合物超微粒子を製造する方法も知られていなかった。一方、良質な超微粒子を得るためには、所望の粒子径分布や分散状態を得るために製造上、合成反応の制御が必須である。先に例をあげた特開平05-184913号公報に記載の方法、すなわち、過塩素酸カドミウム六水和物とスチレンを溶解させたアセトニトリル溶液に、窒素ガスやヘリウムガスで希釈した硫化水素ガスを、一定流量でバブリングさせ、光を照射しながら粒子径を制御した硫化カドミウム超微粒子の製造例では、光反応との競争反応をさせるために低いカルコゲン化剤濃度を反応中維持する必要がある。反応性ガスを希釈して、これを用

いることができるが、繰り返し述べるように、これらの方法では、毒性の非常に高い硫化水素やセレン化水素などを用いるので、安全上の問題がある。反応性の塩を用いる方法では、液相-液相での反応であることの制約や低濃度にする困難さがある。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、毒性の高い反応性ガスを用いずに、カルコゲン化合物超微粒子の溶液中での反応によって、生成過程や粒子径分布などを、制御しながら製造しようとするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、有機カルコゲナイド化合物を蒸気として、原料塩溶液に導入することによって、また、有機カルコゲナイド化合物に窒素やヘリウム、アルゴンなどの反応に関与しないキャリアーガスを接触させ、希釈された有機カルコゲナイド化合物蒸気を原料塩溶液に接触させたところ、この方法が、溶液中でカルコゲン化合物超微粒子を制御しながら製造する方法として非常に有用であることを発見し、これを完成させた。

【0009】すなわち、本発明は、(1) カルコゲン化合物超微粒子を製造する方法において、原料塩溶液と、有機カルコゲナイド化合物蒸気、または不活性ガスにより希釈された有機カルコゲナイド化合物蒸気を接触させて製造することを特徴とするカルコゲン化合物超微粒子の製造方法、(2) 有機カルコゲナイド化合物蒸気を、不活性ガスをキャリアーガスとして、有機カルコゲナイド化合物に接触させて製造する、(1) 記載のカルコゲン化合物超微粒子の製造方法、(3) (1) または(2) において、有機カルコゲナイド化合物が、有機シリルスルフィド、有機シリルセレンアイドまたは有機シリルテルロイドであるカルコゲン化合物超微粒子の製造方法、(4) (1) または(2) において、有機カルコゲナイド化合物が、ビス (トリメチルシリル) スルフィド、ビス (トリメチルシリル) セレナイド、ビス (トリメチルシリル) テルロイド、ビス (t-ブチルジメチルシリル) テルロイドまたはビス (i-プロピルジメチルシリル) テルロイドであるカルコゲン化合物超微粒子の製造方法、(5) 原料塩溶液中に、界面活性剤や高分子化合物をあらかじめ混合させておく、(1) ~ (4) の何れかに記載のカルコゲン化合物超微粒子の製造方法、(6) あらかじめ原料塩溶液中にモノマーを混合せしめ、原料塩溶液中に製造される超微粒子が光吸収を行う光を照射し、粒子径が制御されたカルコゲン化合物超微粒子とする(1) ~ (4) の何れかに記載のカルコゲン化合物超微粒子の製造方法、に関するものである。

【0010】以下、詳細に本発明内容について記述する。本発明の特徴を明らかに示すために、本発明の方法の基本的な例を模式的に図1に示す。図1では、不活性ガスからなるキャリアーガスボンベ1から減圧弁2、マ

スフローコントローラー3を経た任意の流量のキャリアーガスを、温度制御装置5で冷却または加熱され、任意の温度に保持された有機カルコゲナイド化合物ボンベ4中に導入し、ここから取り出した有機カルコゲナイド蒸気を含むガスを必要に応じて、さらにキャリアーガスによって希釈し、反応槽6中の溶液に導入接触させる装置を示した。反応槽6中には、あらかじめ原料塩を所望の濃度に溶解させておく。また、反応槽中には界面活性剤やポリマーなどの添加剤を加えておいてもよく、またモノマーを溶解させ、反応制御用の光を照射しておいてもよいのである。

【0011】なお、類似の装置構成としては、液相や固相の蒸気源を用いるという点で、CVD (Chemical Vapor Deposition) 法、特にMOCVD (Metal-Organic CVD) 法があるが、これらの方法は、例えば、先に引用した「微粒子ハンドブック」(神保元二ら編集、朝倉書店、1991年) 268頁に記載されているように、気体分子の化学反応を利用して固体を合成する方法であって、気相での熱分解やプラズマ反応、光分解などによって粒子や膜をつくる方法である。したがって、本発明である有機カルコゲナイド化合物蒸気を液相中に導入してコロイド溶液をつくる方法とは、技術思想も、工程や装置形態も、また、製造される物も異なることはいうまでもない。

【0012】本発明において、カルコゲン化合物とは、硫化物、セレン化物、テルル化物などVIb族化合物をいう。より具体的には、 Li_2S 、 Li_2Se 、 Li_2Te 、 K_2S 、 K_2Se などのIa族-VIb族化合物、 MgS 、 $MgSe$ 、 CaS 、 $CaSe$ 、 $SrSe$ 、 BaS 、 $BaSe$ などのIIa族-VIb族化合物、 NbS_2 、 $NbTe_2$ などのVa族-VIb族化合物、 CrS_3 、 Cr_2Se_3 、 Cr_2Te_3 、 MoS_3 、 $MoTe_3$ 、 WS_2 、 WTe_2 などのVIa族-VIb族化合物、 $FeSe$ 、 $FeTe$ 、 CoS 、 $CoSe$ 、 $CoTe$ 、 NiS などのVIIa族-VIb族化合物、 CuS 、 Cu_2S 、 $CuSe$ 、 $CuTe$ 、 Ag_2S 、 Ag_2Se 、 Ag_2Te などのIb族-VIb族化合物、 CdS 、 ZnS 、 $CdSe$ 、 $CdTe$ 、 ZnS 、 $ZnSe$ 、 $ZnTe$ 、 HgS 、 $HgSe$ や $HgTe$ などのIIb族-VIb族化合物、また、 Al_2S_3 、 Al_2Se_3 、 Al_2Te_3 や GaS 、 $GaSe$ 、 Ga_2Te_3 、 InS 、 $InTe$ などのIIIB族-VIb族化合物、 GeS 、 $GeSe$ 、 $GeTe$ 、 PbS 、 $PbSe$ 、 SnS 、 $SnTe$ などのIVb族-VIb族化合物、 As_2S_3 、 As_2Se_3 、 As_2Te_3 、 Sb_2S_3 、 Sb_2Se_3 、 Sb_2Te_3 、 Bi_2S_3 、 Bi_2Se_3 、 Bi_2Te_3 などのVB族-VIb族化合物、また、 Ce_2S_3 や EuS 、 Er_2S_3 などの化合物をあげることができる。

【0013】本発明でいう不活性ガスとは、有機カルコ

ゲナイド化合物や溶液中の原料塩と反応しないものであれば、これを用いることができる。例としては、水素ガスや窒素ガス、アルゴンガス、ヘリウムガス、クリプトンガス、キセノンガスをあげることができる。またこれらの混合ガスであってもよい。また、図1に示した例のように、あらかじめ不活性ガスからなるキャリアーガスのみを反応容器内に導入し、溶液と接触させることによって、溶存している酸素を置換することができ、そのまま連続して、有機カルコゲナイド化合物蒸気または不活性ガスで希釈された有機カルコゲナイド化合物蒸気を反応容器内に導入することができるのである。

【0014】本発明でいう有機カルコゲナイド化合物としては、有機シリルスルフィド、有機シリルセレンナイド、有機シリルテルロイドをあげることができる。より具体的な好ましい例としては、ビス(トリメチルシリル)スルフィド、ビス(トリメチルシリル)セレンナイド、ビス(トリメチルシリル)テルロイド、ビス(トリプロピルジメチルシリル)テルロイドなどを用いることができる。これらの有機カルコゲナイド化合物は公知の方法で合成することができる。例えば、ジャーナル・オブ・オーガニック・ケミストリー(J. Org. Chem)、47、1354-1356 (1982)には、ビス(トリアルキルシリル)カルコゲナイドの合成方法が記載されている。

【0015】本発明では、あらかじめ原料塩を所望の濃度に溶解させた溶液中に、有機カルコゲナイド化合物蒸気を導入し、接触させてカルコゲン化合物超微粒子を製造する。ここでの原料塩とは、上記した有機カルコゲナイド化合物と反応して、上記カルコゲン化合物を生成するものであればよいが、例えば金属種との酢酸塩などの有機酸塩類、金属種の硝酸塩類や過塩素酸塩類、アルコール類、アセチルアセトナート類、ハロゲン化物類などが用いられる。好ましくは、金属ハロゲン化物類、金属硝酸塩類、金属過塩素酸類、金属酢酸塩類が用いられる。これらは結晶水を含むものであってもよい。

【0016】金属種としては、Li、Na、K、などのIa族元素、Mg、Ca、Sr、Ba、などのIIa族元素、NbなどのVa族元素、Cr、Mo、WなどのVIa族元素、Fe、CoなどのVIIa族元素、Cu、AgなどのIb族元素、Zn、Cd、HgなどのIIb族元素、Al、Ga、InなどのIIIB族元素、Ge、Pb、SnなどのIVb族元素、As、Sb、BiなどのVB族元素、CeやEu、Erなどのランタニド系列が例としてあげられる。

【0017】したがって、さらに具体的に好ましく用いられる原料塩の例としては、例えば、 $CuCl_2$ 、 $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ 、 $CuBr_2$ 、 $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ 、 $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ 、 $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ 、 $AgNO_3$ 、 $Ag(CH_3COO)_2$ など。

O)、AgClO₄、CdCl₂、CdCl₂・2.5H₂O、CdBr₂、CdBr₂・4H₂O、CdI₂、Cd(NO₃)₂・4H₂O、Cd(ClO₄)₂・6H₂O、Cd(CH₃COO)₂・2H₂O、ZnCl₂、ZnBr₂、ZnI₂、Zn(NO₃)₂・6H₂O、Zn(ClO₄)₂・6H₂O、Zn(CH₃COO)₂・2H₂O、HgCl₂、HgBr₂、HgI₂、Hg(NO₃)₂・0.5H₂O、Hg(ClO₄)₂・6H₂O、Hg(CH₃COO)₂、AlCl₃、AlCl₃・6H₂O、AlBr₃、AlBr₃・6H₂O、AlI₃、AlI₃・6H₂O、Al(NO₃)₃・9H₂O、Al(ClO₄)₃・6H₂O、Al(CH₃COO)₃・OH、GaCl₃、GaBr₃、Ga(NO₃)₃・nH₂O、Ga(ClO₄)₃・6H₂O、InCl₃、InBr₃、InI₃、In(NO₃)₃・3H₂O、In(ClO₄)₃・8H₂O、GeBr₄、GeI₄、Pb(NO₃)₂・Pb(ClO₄)₂・3H₂O、SnCl₄、SnCl₄・2H₂O、SnBr₄、SnI₄、Sn(CH₃COO)₄、AsCl₃、AsI₃、SbCl₃、SbBr₃、SbI₃、BiCl₃、BiI₃、Bi(CH₃COO)₃、等を挙げることができる。

【0018】本発明ではかかるカルコゲン化合物の超微粒子を製造する。ここで言うところの超微粒子とは、100ナノメートル以下、好ましくは20ナノメートル以下、さらに好ましくは10ナノメートル以下の平均直径の粒子をいう。かかるごとく小さな粒子である超微粒子の粒子径や粒子径分布、組成を測る手段としては、一般的に知られている方法、例えば、透過型電子顕微鏡による観察や解析、粉末X線回折、光吸収スペクトル測定、光散乱の測定などを用いることができる。特に、超微粒子の光吸収スペクトルを測定することにより、簡便にその粒径分布の情報を得ることができる。すなわち、粒子が小さくなるにしたがって、空間内の電子や正孔が閉じ込められ、量子箱的な現象が起こるために、粒子径が小さいほど光吸収末端が短波長側へ移動したり、電子準位間の分裂が大きくなって光吸収ピークが出現することから、粒子径や粒子径分布を推定できるのである。

【0019】本発明においては、超微粒子生成過程を制御したり、超微粒子の分散をよくする目的で、原料塩溶液に界面活性剤を加えてもよい。かかる目的に使用される界面活性剤であれば特に制限はないが、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、非イオン性界面活性剤、両性界面活性剤などが用いられる。また、超微粒子の分散を改良する目的で、チオール誘導体を用いてもよい。具体的な好ましい例としては、石鹸などの長鎖炭化水素系カルボン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムなどの長鎖炭化水素系スルホン酸塩、ドデシル硫酸ナトリウムなどの長鎖炭化水素系硫酸塩、ドデシルトリメチルアンモニウムクロリドやジドデシルジメチルアンモ

ニウムクロリドなどの長鎖炭化水素系第四級アンモニウム塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルやポリオキシエチレンアルキルエーテルなどのポリ酸化エチレン類、ソルビタン脂肪酸エステルやショ糖脂肪酸エステルなどの脂肪酸エステル類、N-アルキル-N,N-ジメチルアンモニウムベタインなどのアミノ酸誘導体、チオフェノールやメチルチオフェノールなどのチオフェノール類、フェニルメタチオールや3-p-ジオキサニル-1-フェニル-1-プロパンチオールなどのチオール類をあげることができる。

【0020】本発明においては、超微粒子生成過程を制御したり、超微粒子の分散をよくする目的で、原料塩溶液に高分子化合物を加えてもよい。かかる目的に使用される高分子化合物であれば特に制限はないが、保護コロイドとして知られているものが好ましく用いられる。具体的な好ましい例として、例えば、ゼラチンやコンドロイチン硫酸エステル、アラビアゴム、卵アルブミン、寒天、ヘパリン、アルギン酸ナトリウム、デンプンなどの天然物やポリ(アクリル酸ヒドラジド)、ポリ(N-ビニル-5-メトキサゾリドン)、ポリ(N-ビニル-2-ピロリドン)、ポリ(ビニルアルコール)、ポリ(アクリルアミド)、ポリ(アクリル酸)、ポリ(エチレンイミン)などの合成高分子などがあげられる。

【0021】本発明では、製造させようとするカルコゲン化合物超微粒子の粒子径分布を制御する目的で、原料塩溶液中にモノマーを溶解させておいて、光照射しながら有機カルコゲン化合物蒸気を含むガスを溶液内に導入、接触させながら光照射する製造方法を適用してもよい。本発明でいうモノマーとは、重合可能な化合物をいい、例えば、化合物分子内に不飽和基を有するもの、すなわち、2重結合または3重結合を有するものであればよく、より具体的な例としては、例えば、ビニルベンゼンやエチレンメタクリレート、ビニルイミダゾール、アクリロニトリル、ビニルピロリドンなどあるいはこれらの混合物などを好ましく用いることができる。また、チオフェン、セレンフェン、テルロフェンやチオフェンピニレンなどの複素環化合物や、アズレン、インドール、ピレン、カルバゾール、またはベンゼン、ベンゼンスルフィド、アントレアセン、アニリンなどの芳香族化合物であってもよい。

【0022】この場合に、照射する光は、カルコゲン化合物超微粒子の種類、大きさによって、目的とする粒子径のカルコゲン化合物超微粒子が光を吸収できる波長領域が異なるため、これにあわせて照射する光の波長を選択する。水銀灯やキセノン灯、ハロゲンランプや、これらに光学フィルターを組み合わせて使用することができる。また、レーザーを単色光源として好適に用いることもできる。レーザー光としては、窒素レーザーやアルゴンイオンレーザー、エキシマーレーザーなどのガスレーザー類やYAGレーザーなどの固体レーザー類、半導体

レーザー類、色素レーザー類、化学レーザー類からのレーザー発振光、またはこれらを組み合わせた光をあげることができる。

【0023】本発明における製造方法を以下により詳しく説明する。まず、原料塩溶液を調製する。使用される溶媒は、水あるいは非水溶媒、好ましくは比較的極性の大きな非水溶媒、具体的には、例えば、アセトン、アセトニトリル、ベンゾニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルフォキシド、クロロホルム、メタノール、エタノール、ジオキサン、テトラヒドロフラン、メチルエチルケトンなど、或はこれらを含む混合溶媒が用いられる。原料塩としては、このような液相中での半導体超微粒子合成においては、用いる溶媒に可溶性原料塩を用いる。好ましくは1モル/リットル以下、より好ましくは 10^{-6} ～ 10^{-1} モル/リットルの濃度の溶液にすることが望ましい。

【0024】界面活性剤や高分子化合物をいれる場合には、原料塩濃度によって異なるが、好ましくは20グラム/リットル以下にする。モノマーを溶解させて、光照射する場合には、添加するモノマーの濃度としては、使用する原料塩の0.0001から100倍のモル濃度が好ましく用いられる。添加するモノマーはあらかじめ混合させておいても、反応中に徐々に加えてもよく、また、加えるモノマー種類を反応の進行とともに順次かえてもよい。

【0025】次に原料塩溶液内に、不活性ガスを導入し、接触させることによって溶液内の溶存酸素を充分置換することが好ましい。不活性ガスは有機カルコゲナイド化合物蒸気を希釈する不活性ガスと同じであってもよく、また、異なってもよい。流量は温度、溶液量によって異なるが、室温で1000ミリリットル程度の原料塩であれば、100ミリリットル/分程度以上の流量で10分程度以上流すことが好ましい。このように調製、ガス置換した原料塩溶液に有機カルコゲナイド化合物蒸気を導入し、原料塩溶液と接触させる。

【0026】有機カルコゲナイド化合物蒸気は、熱をかけてこれを蒸発させて形成してもよく、不活性ガスを導入、接触させることによって放散させ、その飽和蒸気圧の有機カルコゲナイド化合物蒸気をつくり、これを原料塩溶液に導入するか、またはさらに希釈して原料塩溶液に導入することができる。有機カルコゲナイド化合物は室温で液体であるものが多いが、固体であることもあるので加熱して蒸発させる操作が必要な場合がある。その際、原料塩溶液までのガス移送経路も気体状態を保持できるように温度制御できるようにしておくことが望ましい。有機カルコゲナイド化合物蒸気濃度としては、体積で100%～0.00001%の濃度が好ましく、流量としては反応を定常的に進ませるに十分な量であればよい。反応溶液が1リットル程度の場合、通常1ミリリットル/分程度から1000ミリリットル/分程度の流

量で製造反応を行うことが好ましい。また、均一に反応を進ませるために溶液は十分な攪拌操作を行う。

【0027】反応を行う温度としては、室温程度でも反応は進行するが、より精密に反応を進行させるためにこれを制御して行ってもよい。温度範囲としては当然のことながら用いる原料塩溶液に使われる溶媒の種類によって制限を受けるが、通常-20℃～100℃の範囲で好ましく反応を行うことができる。一般的には、低温での反応では生成する超微粒子の粒子径を小さく、高温では成長反応を促進させて粒子径を大きなものにすることができる。反応の進行過程は、コロイド溶液を一部取り出して、これを分析するか、または光吸収や粒径分布の弾性光散乱による観察などの方法によって、その進行を観測することができ、所望の反応が進んだ点でこれを終了させることができる。原料塩溶液に光を照射する場合には、照射する光の波長は対象とする半導体の種類と制御しようとする粒子径によって、任意に設定することができる。しかし、当然のことながら、選択される光の波長は、カルコゲン化合物超微粒子のバルクの吸収波長よりも短くなければならない。好ましくはバルクの吸収末端より200nm以内の短波長の光を照射する。照射する光の強度は、カルコゲン化合物超微粒子の生成反応と競争して、モノマーとの反応がおきやすいように、より強い方が好ましいが、あまりに光強度が強いと、光劣化等の他の光反応を引き起こすことがあるので、好ましくは0.002W/cm²～1W/cm²であることが望ましい。照射する光は、反応溶液全体に照射されることが望ましい。また、反応が進んで超微粒子が生成された場合に、生成された超微粒子が光を吸収するので、最終生成溶液の光学濃度が吸光度で3以下にするよう、あらかじめ原料濃度を調整したり、光照射する反応器の光学距離を調整しておくとか好適に反応を行うことができる。

【0028】このようにして得られたカルコゲン化合物超微粒子コロイド溶液から、ゲルクロマトグラフなどのクロマトグラフなどの分離精製法により、所望の成分を分離してもよく、また、溶媒をエバポレーションや減圧蒸留などの方法により除去してそのまま材料として用いてもよい。また、得られた溶液にポリマー成分を溶解して、所望の超微粒子分散材料を形成してもよい。さらに、一度固体として取り出した超微粒子または超微粒子材料と他の材料を再溶解させてもよい。

【0029】なお、図2は本発明の実施例5における生成セレン化カドミウム超微粒子コロイド溶液の吸収スペクトルのビス(トリメチルシリル)セレナイド蒸気との反応時間による変化を表した図を、図3は実施例6、実施例7、実施例8の結果、得られたセレン化カドミウム超微粒子溶液の吸収スペクトルを表した図を示すものである。図2においては、時間の経過につれて、吸収スペクトルのカーブは下から上に移動する。

【0030】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づき、更に詳細に述べる。

【実施例1】室温において、硝酸カドミウムを 3.2×10^{-3} モル/リットルの濃度に調製したメタノール溶液100ミリリットルをマグネットスターラーで攪拌しながら、20分の間、窒素ガスをバブリングした後、ビス（トリメチルシリル）スルフィド（メルク社製）をいれた容器中に窒素ガスを吹き込み、もう一方の口から、窒素をキャリアガスとするビス（トリメチルシリル）スルフィド蒸気を溶液中に40分間バブリングした。この間に溶液は黄色に変化し、沈澱が生じた。この後続けて、20分の間、窒素ガスを溶液中にバブリングした。排気は酢酸カドミウムの5%水溶液を通してドラフト内に排出した。しばらく静置すると黄色の沈澱が得られた。この溶液を約10ミリリットルに濃縮し、遠心分離（10,000rpm×10分）によって沈澱を落とし、上澄み液をすて、数ミリリットルの蒸留水を加えて攪拌し、遠心分離を再度おこなった。この操作を繰り返した後、メタノールを加えて攪拌し、遠心分離を行った後、シャーレにこの液を取り出し、軽くフタをして50℃で乾燥したところ、黄赤色固体が得られた。

【0031】この固体粉末の粉末エックス線回折により解析したところ、標準データとの比較から、硫化カドミウムが生成していることがわかった。粉末エックス線回折スペクトルは、全体に広がったピークを有し、超微粒子となっていることがわかった。また、ビス（トリメチルシリル）スルフィドが酸素等に触れ、分解した生成物であるイオウ単体等の結晶粉末はできていないことが分かった。さらに、この試料を透過型電子顕微鏡で観察したところ、数ナノメートルから10ナノメートルの粒子が観察され、EDSによる元素組成分析や電子線回折像から立方晶系の硫化カドミウム粒子であることが分析された。すなわち、本実施例から、不活性ガスで希釈した有機カルコゲナイド化合物蒸気を原料塩溶液に導入、接触させることにより、カルコゲン化合物超微粒子を製造できることが示された。

【0032】【実施例2】室温において、過塩素酸カドミウム六水和物を 2.0×10^{-3} モル/リットルの濃度に調製したアセトニトリル溶液50ミリリットルをマグネットスターラーで攪拌しながら、10分の間、窒素ガスをバブリングした後、別途合成したビス（トリメチルシリル）セレナイドをいれた容器中にニードルを通して吹き込み、もう一方のセプタム口に両側にシリンジをつけた移送チューブを差し込んで、窒素ガスをキャリアガスとするビス（トリメチルシリル）セレナイド蒸気を

溶液中に50分間バブリングした。この間に溶液は黄色から金黄色に変化し、沈澱が生じた。この後続けて、10分の間、窒素ガスをバブリングした。排気は酢酸カドミウムの5%水溶液を通してドラフト内に排出した。しばらく静置するとあざやかな橙色の沈澱が得られた。この溶液を約10ミリリットルに濃縮し、遠心分離（10,000rpm×10分）によって沈澱を落とし、上澄み液をすて、数ミリリットルの蒸留水を加えて攪拌し、遠心分離を再度おこなった。この操作を繰り返した後、メタノールを加えて攪拌し、遠心分離を行った後、シャーレにこの液を取り出し、軽くフタをして50℃で乾燥したところ黒色固体が得られた。

【0033】この固体粉末を粉末エックス線回折により解析したところ、標準データとの比較から、セレン化カドミウムが生成していることがわかった。粉末エックス線回折スペクトルは、全体に広がったピークを有し、超微粒子となっていることがわかった。また、ビス（トリメチルシリル）セレナイドが酸素等に触れ、分解した生成物であるセレン単体等の結晶粉末はできていないことが分かった。さらに、この試料を透過型電子顕微鏡で観察したところ、数ナノメートルから10ナノメートルの粒子が観察され、EDSによる元素組成分析や電子線回折像から正方晶系のセレン化カドミウム超粒子であることが分析された。すなわち、本実施例から、不活性ガスで希釈した有機カルコゲナイド化合物蒸気を原料塩溶液に導入、接触させることにより、カルコゲン化合物超微粒子を製造できることが示された。

【0034】【実施例3～4、比較例1～2】窒素ガスを20.3ミリリットル/分の流速で、各濃度の過塩素酸カドミウム六水和物とチオフェノールを溶かした溶液3ミリリットルのアセトニトリル溶液をいれた光学セル中に10分間バブリングした。次に、0℃で冷却したおいたビス（トリメチルシリル）セレナイドをいれたソースタンクを開き、窒素ガスをキャリアガスとして、これをバブリングして、そのままの流速で蒸気を含む反応用ガスを光学セル中に流し込み、その変化の紫外-可視スペクトルを観測しながら反応が十分進んだところで、キャリアガス口をあげ、ソースタンクバルブを閉め、窒素ガスによるバブリングを10分間行った。得られた溶液の紫外-可視スペクトルを測定し、溶液の一部を透過型電子顕微鏡で観察した。各実施例及び比較例の溶液条件および反応終了時の溶液状態を表1に示す。

【0035】

【表1】

	[過塩素酸カドミウム 六水和物] (モル/リットル)	[チオフェノール] (モル/リットル)	反応時間 (分)	溶液状態
実施例 3	4.1×10^{-3}	1.2×10^{-2}	2	均一な
実施例 4	4.1×10^{-3}	—	5	透明茶褐色
比較例 1	—	1.2×10^{-2}	5	茶褐色の沈澱
比較例 2	—	—	5	無色
				わずかに赤み

【0036】実施例3では、溶液は均一な透明溶液が生成し、チオフェノールの添加によって、セレン化カドミウム超微粒子分散状態が改良されていることが、実施例4との溶液状態の比較からわかる。実施例3及び実施例4の試料の透過型電子顕微鏡観察、及びEDSによる元素分析からセレン化カドミウム超微粒子であることが確認された。実施例4については数ナノメートルから10ナノメートルの粒子径の粒子およびその凝集体が観察された。また、実施例3については周囲をペースト状物質でかこまれた数ナノメートルから10ナノメートルの粒子径の粒子を含む凝集体が観測された。また、原料塩がなく、チオフェノールのみがある比較例1の場合に、ビス(トリメチルシリル)セレナイド蒸気をバブリングした場合には、セレン化カドミウムの生成を示すスペクトルの変化はなく、ほとんど無色であった。また、アセトニトリル溶媒のみにビス(トリメチルシリル)セレナイド蒸気をバブリングした比較例2の場合には、600nm付近にピークのあるセレン化カドミウム超微粒子とは異なったスペクトルが得られた。これらの場合には、スペクトルは光散乱の影響を受けていることが観察され、マイクロメートルの水準の大きな粒子が生じていることが示されている。比較例2の透過型電子顕微鏡による観察では粒子径が、300ナノメートル程度のセレン粒子がごくわずかに観察された。これは、ビス(トリメチルシリル)セレナイドの一部がわずかに溶液中に存在する酸素等によって生成したものと考えられる。

【0037】すなわち、チオフェノールなどの界面活性剤の存在下で、原料塩溶液中に有機カルコゲナイド化合物蒸気を導入、接触させることにより、分散状態を安定化させたカルコゲン化合物超微粒子コロイド溶液を製造できるのである。また、当然のことながら、比較例1や比較例2のような原料塩がない場合にはカルコゲン化合物は生成せず、わずかに有機カルコゲナイド化合物が分解するが、原料塩が存在する場合には、実施例1との比較からも明かなように、分解反応もおこっていない。すなわち、所望するカルコゲン化合物のみが超微粒子として得られているのである。

【0038】〔実施例5〕アルゴンガスを15.0ミリリットル/分の流速で、濃度 4.1×10^{-3} モル/リッ

トルの過塩素酸カドミウム六水和物溶液3ミリリットルのアセトニトリル溶液をいれた光学セル中に10分間バブリングした。次に、 -4°C で冷却したおいたビス(トリメチルシリル)セレナイドをいれたソースタンクを開き、アルゴンガスをキャリアガスとしてバブリングして、そのままの流速で蒸気を含む反応用ガスを光学セル中に流し込み、その変化の紫外可視スペクトルを観測した。観察された吸収スペクトル変化を図2に示す。吸収スペクトルは時間と共に少しずつ増加し、長波長にすそのが伸びていることが観測され、セレン化カドミウム粒子の粒子径が時間とともに大きくなっていることを示す。すなわち、カルコゲン化合物超微粒子の製造反応過程が制御されていることがわかる。

【0039】〔実施例6～8〕室温において、過塩素酸カドミウム六水和物を 1.7×10^{-4} モル/リットル、ポリビニルピロリドン(K-30 和光純薬製)を各濃度に調製したアセトニトリル溶液150ミリリットルをマグネットスターラーで攪拌しながら、30分の間、アルゴンガスをバブリングした後、別途合成したビス(トリメチルシリル)セレナイドをいれた容器中に吹き込み、もう一方の口からアルゴンガスをキャリアガスとするビス(トリメチルシリル)セレナイド蒸気を溶液中に導入し、60分バブリングした。この間に溶液は黄色から橙黄色に変化したが生じなかった。この後続けて、30分の間、アルゴンガスをバブリングした。排気は酢酸カドミウムの5%水溶液を通してドラフト内に排出した。得られた溶液の紫外可視スペクトルを測定し、溶液の一部を透過型電子顕微鏡で観察した。各実施例の溶液条件を以下に示す。

【0040】

〔表2〕

20

30

40

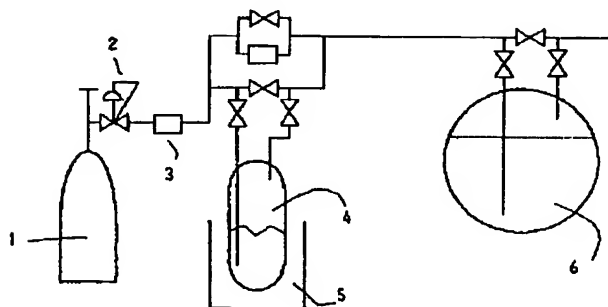
50

	[ポリビニルピロリドン] (グラム/リットル)
実施例6	0. 5
実施例7	0. 1 2 5
実施例8	0. 0 2 5

得られた溶液の紫外-可視スペクトルの結果を図3に示す。実施例6の結果は実線で、実施例7の結果は一点鎖線、実施例8の結果は破線で表してある。図3では、ポリビニルピロリドンの濃度が高くなるにつれて、吸収波長は短波長側に移っていき、セレン化カドミウム超微粒子の粒径分布が小粒径側に制御されていることが示される。すなわち、好ましくは原料塩溶液に保護コロイドとして働くような高分子化合物をいれて、有機カルコゲナイド蒸気を吹き込み、カルコゲン化合物超微粒子の製造反応過程を制御し、分散性をさらに改良したコロイド溶液を製造できるのである。

【0041】〔実施例9〕過塩素酸カドミウム六水和物 2.0×10^{-3} モル/リットル、スチレンモノマーを 8.0×10^{-2} モル/リットルの濃度に溶かしたアセトニトリル溶液45ミリリットルを太鼓形枝付き石英セルに入れ、マグネットスターラーで攪拌をおこないながら、アルゴンイオンレーザーの波長457.9nm、光強度0.020W/cm²の光を照射する。この溶液中にヘリウムガスを270ミリリットル/分の供給速度で20分間吹き込み、溶存酸素を置換する。続いてビス(トリメチルシリル)スルフィドをいれた容器中にヘリウムガスを吹き込み、もう一方の口からアルゴンガスをキャリアーガスとするビス(トリメチルシリル)セレンア

【図1】



た試料を、透過型電子顕微鏡で観察したところ、粒子径分布が2~16ナノメートルにある粒子径分布が制御された硫化カドミウム超微粒子が観測された。すなわち、好ましくはモノマー存在下で光照射しながら、粒子径分布を制御しながら製造する超微粒子製造方法が、有機カルコゲナイド化合物蒸気を用いて達成されることがわかる。

【0042】

【発明の効果】本発明によって、酸素などによって分解されやすいカルコゲン化剤を、いったん取り出すことなく、操作性よく、希薄濃度でも導入できる新規な方法が提供され、これは、少量ずつカルコゲン化剤を加えることによって超微粒子粒子径分布を制御できる方法である光触媒反応法などにも適用することができる。しかも、セレン化水素等の毒性が高いカルコゲン化剤を使用せずに、より安全にカルコゲン化合物超微粒子の製造を行うことができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】基本的な製造装置例を示す図

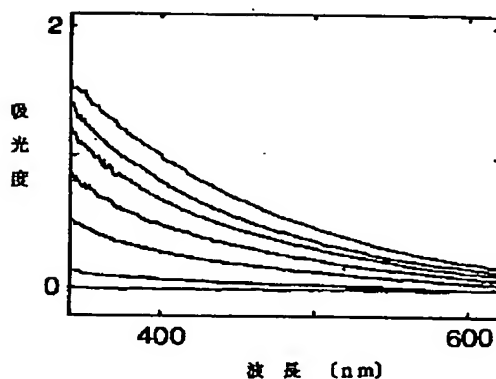
【図2】実施例5における生成セレン化カドミウム超微粒子コロイド溶液の吸収スペクトルのビス(トリメチルシリル)セレンア

【図3】セレン化カドミウム超微粒子溶液の吸収スペクトルを表した図(ここで、実施例6(実線)、実施例7(一点鎖線)及び実施例8(破線)を示す。)

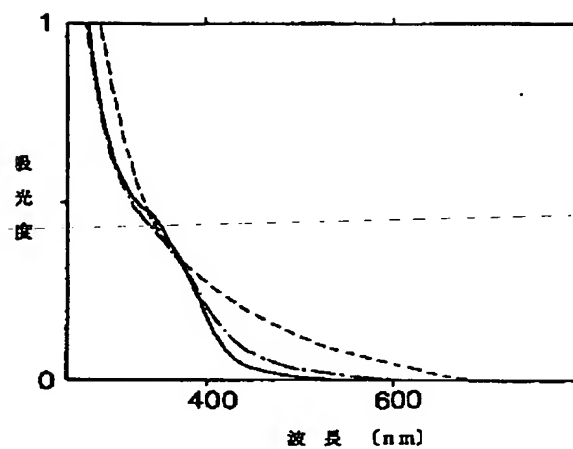
【符号の説明】

- 1 不活性ガスボンベ
- 2 減圧弁
- 3 マスフローコントローラー
- 4 有機カルコゲナイド化合物ソースタンク
- 5 温度制御装置
- 6 原料塩溶液反応槽

【図2】



【図 3】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁴
C 0 1 G 11/02

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

(72) 発明者 林 豊治

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内